

T S7/5/1-

7/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04305927

ERASABLE RECORDING MATERIAL

PUB. NO.: 05-297627 [JP 5297627 A]
PUBLISHED: November 12, 1993 (19931112)
INVENTOR(s): MATSUDA GENICHI
HAYASHI YUJI
APPLICANT(s): FUJITSU LTD [000522] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)
APPL. NO.: 04-099969 [JP 9299969]
FILED: April 20, 1992 (19920420)
INTL CLASS: [5] G03G-009/08; B41M-005/26; G03G-009/09
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 44.7
(COMMUNICATION -- Facsimile)
JOURNAL: Section: P, Section No. 1694, Vol. 18, No. 96, Pg. 118,
February 16, 1994 (19940216)

ABSTRACT

PURPOSE: To put a recording material such as a toner, heat sensitive recording paper or a heat transfer film to practical use as a recording material capable of color vanishment.

CONSTITUTION: A recording material is formed by using a dye which fades when irradiated with light, utilizing the phenomenon that a precursor of a dye develops a color by contact with an acidic organic compound and vanishes the color by contact with a basic organic compound, using a granular colorant surface-coated with a heat reversible material which can reversibly repeat a transparent state and a white (opaque) state and vanishing the color by the white (opaque) state, or using a material which is liable to sublime by heating as a dye and vanishing the color by sublimation.

?

BEST AVAILABLE COPY

| | | | | |
|--------------------------|------|---------|-------------------------|---------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 9/08 | | | | |
| B 4 1 M 5/26 | | | | |
| G 0 3 G 9/09 | | | | |
| | | | G 0 3 G 9/08 | 3 9 1 |
| | | 6956-2H | B 4 1 M 5/18 | 1 0 1 A |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数 8(全 6 頁) | 最終頁に続く |

(21)出願番号 特願平4-99969

(22)出願日 平成4年(1992)4月20日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 松田 元一

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72)発明者 林 佑二

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

(54)【発明の名称】 消去可能な記録材料

(57)【要約】

【目的】 トナー、感熱記録紙、熱転写フィルムなどの記録材料に関し、消色が可能な記録材料を実用化することを目的とする。

【構成】 光照射により褪色する染料を使用するか、染料前駆体が酸性有機化合物に触れるとき発色するが、塩基性有機化合物に触れるとき消色する現象を使用するか、粒状をした着色剤の表面を透明状態と白色(不透明)状態を可逆的に繰り返すことができる熱可逆性材料を使用し、白色(不透明)状態とすることにより消色するか、染料として加熱により昇華が起こり易い材料を使用し、加熱により昇華させて消色するかの何れかの方法を用いて記録材料を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性染料と熱可塑性樹脂および荷電制御剤を主成分としてなり、情報を記録した後、光照射により消色することを特徴とするトナー。

【請求項 2】 塩基性染料と低融点有機化合物と熱可塑性樹脂を主成分とする感熱層を支持体上に設け、該感熱層に情報を記録した後、光照射により消色することを特徴とする熱転写フィルム。

【請求項 3】 染料前駆体と酸性有機化合物とバインダを主成分とする感熱層を支持体上に設け、該感熱層に情報を記録した後、光照射により消色することを特徴とする感熱記録紙。

【請求項 4】 染料前駆体、酸性有機化合物、塩基性有機化合物およびバインダを主成分としてなる感熱層において、該塩基性有機化合物を前記染料前駆体および酸性有機化合物よりも高融点の材料を用いて形成し、該感熱層を支持体上に設け、該感熱層に情報を記録した後、該記録温度より高い温度で加熱し、消色することを特徴とする感熱記録紙。

【請求項 5】 染料前駆体、酸性有機化合物、荷電制御剤および熱可塑性樹脂を主成分する粉末と、該染料前駆体と酸性有機化合物よりも融点の高い塩基性有機化合物と荷電制御剤および熱可塑性樹脂を主成分とする粉末との混合物よりも、前記染料前駆体と酸性有機化合物の融点以上の温度で加熱して情報を記録した後、塩基性有機化合物の融点以上の温度を加えて消色することを特徴とするトナー。

【請求項 6】 染料前駆体、酸性有機化合物および第1の熱可塑性樹脂を加熱混合して粒子化し、また塩基性有機化合物を第1の熱可塑性樹脂よりも融点の高い第2の熱可塑性樹脂とを加熱混合して粒子化し、該両粒子を融点が第1の熱可塑性樹脂よりも高く、第2の熱可塑性樹脂よりも低い第3の熱可塑性樹脂と荷電制御剤とを用いて一体化してなることを特徴とするトナー。

【請求項 7】 熱により透明状態と不透明状態を繰り返す熱可逆性材料を、着色剤よりなる粒子の表面に荷電制御剤と熱可塑性樹脂とを用いて被覆してなることを特徴とするトナー。

【請求項 8】 昇華型染料と熱可塑性樹脂と荷電制御剤とを主成分としてなり、情報を記録した後、加熱により染料を昇華させ、消色することを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は複写機やプリンタ、ファックスなどに使用し、情報記録に使用した後、必要に応じて情報を消去し、一般紙として使用可能な記録材料に関する。

【0002】OA (Office Automation)機器の発展に伴い、記録用紙の需要は益々増加している。一方、使用済の記録紙の量は膨大となっており、森林資源の保護の見

地からも記録用紙の再利用は必要であり、漉き直して再生紙とし、再利用が行なわれている。

【0003】然し、記録紙の再生には多くのエネルギーを必要とすることから、簡単な方法で情報を消去し再利用できれば甚だ効果的である。

【0004】

【従来の技術】従来は一度印字した情報が変色せずに長期間に亘って保存できるかを主眼として記録材料の改良が行なわれてきた。

【0005】そのため印字した情報の効果的な消去法についての研究は知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】記録用紙の需要の増加と共に使用済の用紙の量も莫大であり、この再生は紙資源の保護の見地からも必要なことである。

【0007】そこで、容易に再生が可能な記録材料を実用化することが課題である。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題は次のような各種の記録材料を使用することにより解決することができる。

【0009】電子写真や静電記録などトナーを記録材料とするものに対しては、

① 塩基性染料と熱可塑性樹脂および荷電制御剤を主成分とし、情報を記録した後、光照射により消色するトナーを使用する。

② 染料前駆体、酸性有機化合物、荷電制御剤および熱可塑性樹脂を主成分する粉末と、この染料前駆体と酸性有機化合物よりも融点の高い塩基性有機化合物と荷電制御剤および熱可塑性樹脂を主成分する粉末とを混合してトナーを作り、情報の記録はこの染料前駆体と酸性有機化合物の融点以上の温度まで加熱して行い、また、消色は塩基性有機化合物の融点以上の温度を加えることで行なうトナーを使用する。

③ 染料前駆体、酸性有機化合物および第1の熱可塑性樹脂を加熱混合して粒子化し、また塩基性有機化合物を第1の熱可塑性樹脂よりも融点の高い第2の熱可塑性樹脂とを加熱混合して粒子化し、この両粒子を融点が第1の熱可塑性樹脂よりも高く、第2の熱可塑性樹脂よりも低い第3の熱可塑性樹脂と荷電制御剤とを用いて一体化してなるトナーを使用する。

④ 熱により透明状態と不透明状態を繰り返す熱可逆性材料を、着色剤よりなる粒子の表面に荷電制御剤と熱可塑性樹脂とを用いて被覆してなるトナーを使用する。

⑤ 昇華型染料と熱可塑性樹脂と荷電制御剤とを主成分としてなり、情報を記録した後、加熱により染料を昇華させると消色するトナーを使用する。

【0010】また、プリンタ用に使用する熱転写フィルムについては、

① 塩基性染料と低融点有機化合物と熱可塑性樹脂を主

成分とする感熱層を支持体上に設け、この感熱層に情報を記録した後、光照射により消色する熱転写フィルムを使用する。

【0011】また、プリンタに使用する感熱記録紙としては、

① 染料前駆体と酸性有機化合物とバインダを主成分とする感熱層を支持体上に設け、この感熱層に情報を記録した後、光照射により消色する感熱記録紙を使用する。の何れかの記録材料を使用することにより解決することができる。

{0012}

【作用】本発明は次の4つの方法の何れかを用いて、情報を記録した染料の消色を行なうものである。

1. 光照射により褪色する染料を使用する。
2. 染料前駆体が酸性有機化合物に触れると発色するが、塩基性有機化合物に触れると消色する現象を使用する。
3. 粒状をした着色剤の表面を透明状態と白色（不透明）状態を可逆的に繰り返すことができる熱可逆性材料で被覆し、加熱により白色（不透明）状態とすることにより消色する。
4. 染料として加熱により昇華が起こり易い材料を使用し、加熱により昇華させて消色する。

【0013】などの方法をとる。具体的には、1. の方法として、

① アミノ基または置換アミノ基などの塩基性基を含み、色素の部分がカチオンよりなるトリフェニルメタン系、シアニン系、キサンテン系、アジン系、チアジン系、アクリジン系、オキサジン系などの塩基性染料は耐光性が劣ることが欠点であるが、本発明はこの塩基性染料を印字に使用し、光照射により消色させる。

② ロイコ染料と言われるトリフェニルメタン系やラクトン系の染料前駆体は無色の化合物であり、フェノールなどの酸性有機化合物に接触すると発色するので印字に使用するが、光照射により褪色する性質を利用して消色させる。

| | |
|------------------------------------|-------|
| マラカイトグリーン (トリフェニルメタン系染料) | 40重量部 |
| ポリメタクリル酸メチル (熱可塑性樹脂) | 50 ノ |
| カヤチャージN-1 (荷電制御剤) | 10 ノ |

を150 °Cで溶融ブレンドし、冷却した後に粉碎して粒径が0.5 ~ 5 μm の濃緑色のトナーを得た。

【0021】これをレーザプリンタ (FM LBP-101富士通製) にセットし、印字した結果、鮮明な印字物を得た。

次に、この印字物を水銀灯フェードメータの下で2分間露光したところ、印字が消えて元の記録紙に戻った。

パラローズアニリン (トリフェニルメタン系染料) 30重量部
 エチレン- 酢酸ビニル共重合体(热可塑性樹脂) 10 //
 カルナバワックス (低融点有機化合物) 60 //

を加熱し溶融混合して均一に分散したものを作り、これを厚さが $4.5 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィル

【0014】例えば、図1に構造式を示すクリスタルバイオレットラクトンは無色の染料前駆体であるが、酸性の有機化合物であるビスフェノールAに接触すると五員環が開環して青色に発色する。

【0015】然し、紫外光を照射すると再び閉環して元のクリスタルバイオレットラクトンに戻ると云う性質がある。そこで、この現象を利用して情報の記録と消去を行なう。

【0016】次に、2. の方法として、例えばロイコ染料の染料前駆体は無色の化合物であるが、フェノールなどの酸性有機化合物に接触すると発色するので、まず、加熱により染料前駆体と酸性有機化合物を接触させて発色させ、情報を記録した後、更に高い温度に加熱して塩基性有機化合物を溶融して接触させて染料前駆体を元の無色の状態に戻して消色させるのである。

【0017】例えば図2に構造式を示すロイコ染料前駆体はフェノールなどの酸性有機化合物に触れると黒色に発色するが、グアニジンのような塩基性有機化合物に触れると元の染料前駆体に戻る現象を利用して消色させる。

【0018】また、3. の方法として、例えば脂肪酸をポリ塩化ビニル中に微細分散した構成のように加熱条件により中の脂肪酸が結晶状態と非晶質状態になる熱可逆性材料で着色剤粒子の表面を覆っておくもので、情報の記録は熱可逆性材料を透明な非晶質状態とすることで実現し、また、情報の消去は熱可逆性材料を白色の結晶状態として着色剤粒子を隠すことにより実現することができる。

【0019】また、4. の方法は加熱により昇華し易い染料を用い、情報を記録した後、加熱して染料を昇華させることで消色させるものである。本発明はこのような消色法を電子写真や静電記録用トナーや熱転写フィルムや感熱記録紙などの記録材料に適用するものである。

[0020]

【実施例】

実施例 1：(請求項 1 に対応)

【0022】次に、染料をシアニン系、キサンテン系、アジン系、チアジン系、アクリジン系、オキサジン系に換えて用いたところ、同様に印字することができ、また、紫外光の照射により消色することができた。

実施例 2：(請求項 2 に対応)

ムに4 μ mの厚さにホットメルト塗工して熱転写フィルムを作った。

【0023】次に、これをリボンにしてカセットに入れ、ワードプロセッサ(OASYS 30MS富士通製)のサールプリンタに搭載して印字を行なったところ紫色の鮮明な印字が得られた。

【0024】次に、この印字物を水銀灯の紫外線照射装

クリスタルバイオレットラクトン(ラクトン系染料前駆体) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液と、

ビスフェノールS(フェノール化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液を作り、これを

ポリビニルアルコール(バインダ) 20重量部

水 100 "

炭酸カルシウム 40 "

に混合して塗液を作り、厚さが50μmの上質紙に乾燥後の膜厚が7μmの条件で塗工し、感熱記録紙を得た。

【0025】これをファクシミリのラインサーマルプリンタ(富士通製)に搭載して印字した結果、鮮明な印字

3-ジエチルアミノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン(染料前駆体)

20重量部

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液と、

ビスフェノールA(フェノール化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 30 "

の分散液と、

N,N'-ジシクロヘキシルグアニジン 20重量部

メチルセルロース 2 "

水 40 "

の分散液を作成した。

コーンスター(バインダ)

水

合成硅酸アルミニウム

を混合して塗液を作り、厚さが50μmの上質紙に乾燥後の膜厚が10μmの厚さに塗工して感熱記録紙を作った。

【0027】これをファクシミリのラインサーマルプリンタ(富士通製)に搭載して印字した結果、黒色の鮮明

3-ジエチルアミノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン(染料前駆体)

20重量部

ビスフェノールA(フェノール化合物) 20 "

カヤチャージN-1(荷電制御剤) 10 "

ポリメタクリル酸エチル(熱可塑性樹脂) 50 "

の組成物と

N,N'-ジシクロヘキシルグアニジン(塩基性有機化合物) 20重量部

カヤチャージN-1(荷電制御剤) 5 "

ポリメタクリル酸メチル(熱可塑性樹脂) 25 "

の組成物をそれぞれ別々に溶融分散したものを冷却粉碎

置で1分間露光すると印字が消えて白い元の記録紙に戻った。次に、染料をシアニン系、キサンテン系、アジン系、チアジン系、アクリジン系、オキサジン系に換えて用いたところ、同様な性能が認められた。

実施例3:(請求項3に対応)

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液と、

ビスフェノールS(フェノール化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液を作り、これを

ポリビニルアルコール(バインダ) 20重量部

水 100 "

炭酸カルシウム 40 "

物を得た。次に、これを水銀灯の紫外線照射装置で1分間露光すると印字が消えて白い元の記録紙に戻った。

実施例4:(請求項4に対応)

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液と、

ビスフェノールA(フェノール化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 30 "

の分散液と、

N,N'-ジシクロヘキシルグアニジン 20重量部

メチルセルロース 2 "

水 40 "

【0026】更に、これらの分散液に、

コーンスター(バインダ) 25重量部

水 100 "

合成硅酸アルミニウム 50 "

な印字物を得た。次に、これを130℃の熱風炉に入れたところ印字が消え、白い元の記録紙に戻った。

実施例5:(請求項5に対応)

メチルセルロース 1 "

水 60 "

の分散液と、

ビスフェノールA(フェノール化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 30 "

の分散液と、

N,N'-ジシクロヘキシルグアニジン(塩基性有機化合物) 20重量部

メチルセルロース 1 "

水 40 "

の組成物と

ポリメタクリル酸エチル(熱可塑性樹脂) 50 "

の組成物をそれぞれ別々に溶融分散したものを冷却粉碎

して二種類の粉体を作り、この粉体をそのまま均一に混

合して黒色のトナーを得た。

【0028】次に、このトナーをレーザプリンタ（FM LBP-101富士通製）にセットし、印字した結果、鮮明な黒色の印字物を得た。次に、この印字物を140 °Cの熱風炉に入れたところ印字が消え、白い元の記録紙に戻った。

| | |
|-------------------------------------|-------|
| 3-ジエチルアミノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン(染料前駆体) | 20重量部 |
| ビスフェノールA (フェノール化合物) | 20 " |
| ポリメタクリル酸エチル(軟化点85°C) | 20 " |
| の組成物と | |
| N,N'-ジシクロヘキシルグアニジン(塩基性有機化合物) | 20重量部 |
| ポリメタクリル酸メチル(軟化点約105 °C) | 50 " |

の組成物をそれぞれ別々に溶融分散したものを冷却粉碎して二種類の粉体を作った。

| | |
|------------------------|-------|
| カヤチャージ N-1 (荷電制御剤) | 15重量部 |
| ポリメタクリル酸メチル(軟化温度85°C) | 30 " |

を加えて90°Cで混練し、冷却粉碎して黒色のトナーを作った。

【0031】このトナーをレーザプリンタ（FM LBP-101富士通製）にセットし、印字した結果、鮮明な黒色の印

| | |
|--------------------|-------|
| ステアリン酸 (熱可逆性材料) | 30重量部 |
| ポリ塩化ビニル | 70 " |
| メチルエチルケトン | 500 " |
| 黒鉛粉末 (着色剤) | 15 " |
| カヤチャージ N-1 (荷電制御剤) | 15重量部 |

をボールミルを用いて分散させて分散液を作り、これをスプレードライ法で乾燥させることにより黒鉛粒子の表面に熱可逆性材料を付着させたトナーを作った。

【0032】この熱可逆性材料は60~70°Cで加熱して室温に戻す場合は非晶質で透明であるが、70°C以上に加熱して室温に戻す場合は結晶質であって白色である。そのため、60~70°Cで加熱して室温に戻す場合は黒鉛粒子が見えるため黒色であり、70°C以上に加熱した場合は黒鉛

| | |
|---|-------|
| アントラキノン系昇華染料 (Disperse Fast Brilliant Blue) | 40重量部 |
| ポリビニルブチラール | 40 " |
| カヤチャージ N-1 (荷電制御剤) | 20 " |
| エチルアルコール | 400 " |

をボールミルを用いて分散させて分散液を作り、これをスプレードライ法で乾燥させた後に粉末化して青色のトナーを得た。

【0034】このトナーをレーザプリンタ（FM LBP-101富士通製）にセットし、印字したところ鮮明な青色印字が得られた。次に、この印字物を赤外線ランプの下に置くと昇華染料が昇華離脱するため青色の印字が消失して元の白紙に戻った。

【0029】この紙を使用し、再びレーザプリンタにセットして印字を行なったが、前の印字は全く現れず、今度の印字のみが鮮明に現れた。

実施例6：（請求項6に対応）

【0030】これに更に、

字物を得た。次に、この印字物を120 °Cの熱風炉に入れたところ印字が消え、白い元の記録紙に戻った。

実施例7：（請求項7に対応）

粒子が隠されて白色に見える。

【0033】このトナーをレーザプリンタ（FM LBP-101富士通製）にセットし、印字した後、65°Cの熱ロールを通すと鮮明な黒色印字物が得られた。次に、この印字物を80°Cの熱風炉に入れると印字が消失してもとの白紙に戻った。

実施例8：（請求項8に対応）

| | |
|---|-------|
| アントラキノン系昇華染料 (Disperse Fast Brilliant Blue) | 40重量部 |
| ポリビニルブチラール | 40 " |
| カヤチャージ N-1 (荷電制御剤) | 20 " |
| エチルアルコール | 400 " |

【0035】

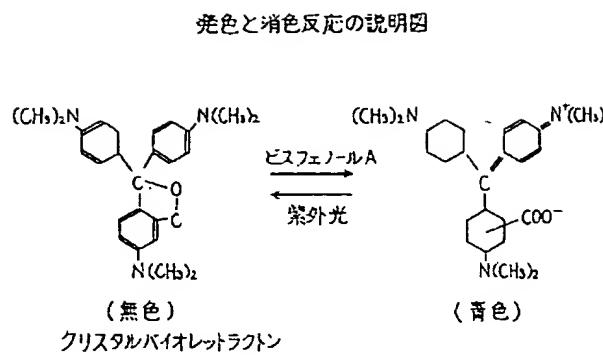
【発明の効果】本発明によれば、電子写真、静電記録、感熱記録、熱転写記録などの方法で情報を記録した後、光照射や加熱など簡単な処理で情報を消すことができ、この紙を再利用することができる。

【図面の簡単な説明】

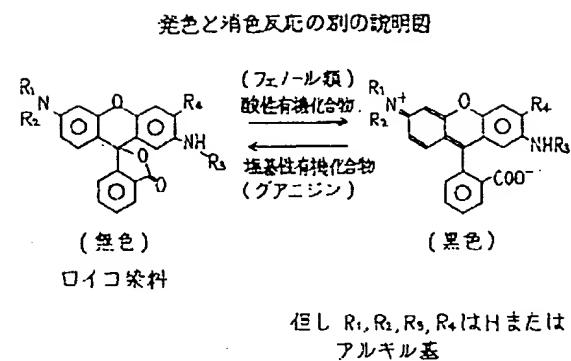
【図1】発色と消色反応の説明図である。

【図2】発色と消色反応の別の説明図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

9221-2H

B 4 1 M 5/26

U

G 0 3 G 9/08

3 6 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.